



TITLE:

發生瓦斯測定による金屬及び合金 の腐蝕の研究

AUTHOR(S):

西村, 秀雄; 澤本, 八衛

CITATION:

西村, 秀雄 ...[et al]. 發生瓦斯測定による金屬及び合金の腐蝕の研究. 化学研究所講演集 1938, 8: 100-113

ISSUE DATE:

1938-07

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73628>

RIGHT:

發生瓦斯測定による金屬及び合金の腐蝕の研究

工學博士 西 村 秀 雄

工 學 士 澤 本 八 衛

緒 言

金屬及び合金の腐蝕試験には從來浸漬腐蝕試験法多く使用せられたり。然れども金屬合金の或る種類のものに於ては腐蝕に際して水素瓦斯の發生を伴ふものあり。この事實を應用して金屬及合金の腐蝕を研究せし人々には ^①Getman, ^②Bengough, ^③遠藤氏及び ^④Kray 等の諸氏あり。筆者も金屬及び合金の腐蝕の研究に發生瓦斯測定により其の耐蝕性の差異を求めんと企劃せり。先づアルミニウム及びマグネシウム合金の耐蝕性を知る爲に Bengough の裝置を少しく改良して應用せしが、マグネシウム及び其の合金の如く腐蝕當初に於て瞬間的に發生する多量の水素瓦斯を完全に捕集すること能はず。乃ち後述の如き簡單なる新裝置を設計してその目的を達することを得たれば、茲に其の大略を發表せり。

試 料 の 調 製

使 用 原 料

本研究用原料としては金屬マグネシウムは日滿マグネシウム會社製の純度 99.795% Mg のもの、アルミニウムは Chippis 製純度 99.6% Al のもの、亜鉛は高田商會大寺製鍊所製電氣亜鉛純度 99.97% Zn のもの、銅は大阪三菱製鍊所製電氣銅純度 99.98% Cu のものを使用せり、滿俺の添加には化學的に純粹なる鹽化マンガンの粉末を使用せり。

熔 解 及 び 鑄 造

熔解及び鑄造法は腐蝕に影響する所多大なるものあり。從つてマグネシウム合金の熔解に鹽化物熔劑の採用はこれが合金中に混入して腐蝕を助長せしむる一原因を構成するの危險を伴ふの恐れあることは容易に想到し得る所なり。筆者はこの點を考慮して鹽化物熔劑の使用は之れを廢止し熔劑に代ふるに鑄鐵製坩堝の内面の裏付を從來よりは更らに厚く施し之れに飽和鹽化

① F.H. Getman: J. Am. Chem. Soc. 38, 1916, 2594.

② G. D. Bengough: J. Soc. Chem. Ind. 11, 1933, 195.

③ H. Endo: Kinzoku no kenkyu, 7, 1930, 282.

④ R. H. Kray: Ind. Eng. Chem. 6, 1934, 250

マグネシウム溶液を十分に飽和せしめて之れを乾燥硬化せしめたり即ち坩堝の内面に飽和鹽化マグネシウム溶液に溶解したるアルミナ粉末を塗布して十分に乾燥硬化せしめ更に之れが上に數回塗布乾燥厚く硬化したる裏付けを造り坩堝を蔽護すると同時に浸潤せる鹽化マグネシウムを以て熔劑の作用を代行せしめたり。斯くの如き坩堝中に合金材料を挿入し坩堝に蓋をなし外界との交渉を絶ち更に坩堝の周圍の空氣を亞硫酸瓦斯にて置換して熔解せり。この方法によりて熔湯と空氣との接觸は完全に阻止せられたると同時に鹽化物の混入は極限せられたり。熔融合金作業完全に終了すれば熔湯の表面に少量の硫黃華を散布して靜置したる後アルミナ粉末を塗付せる鐵棒を以て熔湯の表面の熔滓等を除去し熔融點より稍高き鑄造溫度に於て 300°C に豫熱されたる鑄鐵製金型に鑄造せり。

腐蝕試験片及び腐蝕液

本研究用マグネシウム合金は次の四種とす。第1表は各種合金の化學成分分析結果を示す。

マグネシウム — マンガン合金

マグネシウム — アルミニウム合金

マグネシウム — 銅合金

マグネシウム — 亞鉛合金

腐蝕試験片は金型鑄造試料より徑 20 耗 厚さ 10 耗 全表面積約 12.6 平方厘の低圓柱形に機械仕上げを施せり。その鑄造及び切削應力による歪竝に不均質等の金屬本來の性質より來る腐蝕の影響を考慮して之が除去のために各種試験片の焼鈍を行へり。即ち Mg-Zn 合金に於ては 300°C, Mg-Al 合金 Mg-Cu 合金及 Mg-Mn 合金竝びに金屬マグネシウムに於ては 350°C に於て 240 時間なり。然る後金屬の表面狀態の腐蝕の影響を除去するために試料はエメリー紙零 4 番迄を使用して研磨し平滑にして輝ける面を現はしベンゼン及びエーテル等を以て洗滌乾燥し汚物を除去して表面を清潔に保持したる試料を供せり。

腐蝕液としては無機酸溶液及び食鹽水の一定濃度、一定量及び一定溫度のものを使用せり。腐蝕液の調製に當りては使用酸及び蒸溜水は沸騰してその中に含有せられたる不純瓦斯を驅逐しまた食鹽は再結晶を行ひて精製したるものを使用せり。實驗に使用せる腐蝕液は次の如し。

腐 蝕 液 種 類	腐 蝕 液 濃 度	腐 蝕 液 量	腐 蝕 液 溫 度
稀 硝 酸 溶 液	0.0054 mol	250 c.c.	30°C 及 35°C
稀 鹽 酸 溶 液	0.0047 mol	250 c.c.	30°C 及 35°C
稀 硫 酸 溶 液	0.001 mol	250 c.c.	30°C 及 35°C
食 鹽 水 (稀薄溶液)	0.01 mol	250 c.c.	30°C 及 35°C

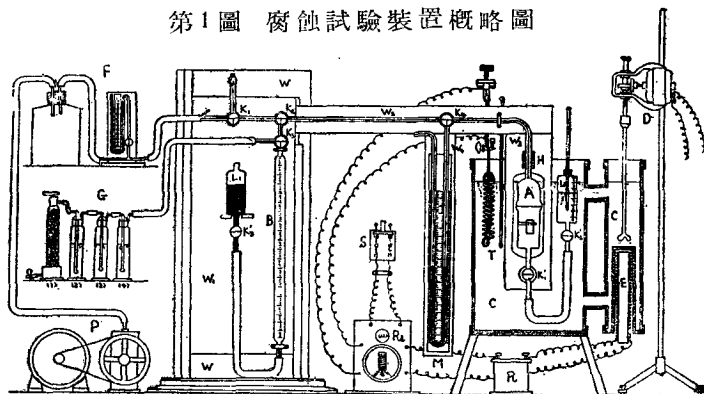
實驗裝置及び使用法

本研究に於て先づ使用したる發生瓦斯測定裝置は第1圖に示せり。本實驗裝置の設計に當りては豫想せざる種々なる

支障に逢着し、ために再三改案の已むなきに到りたるも遂に完成することを得たり。

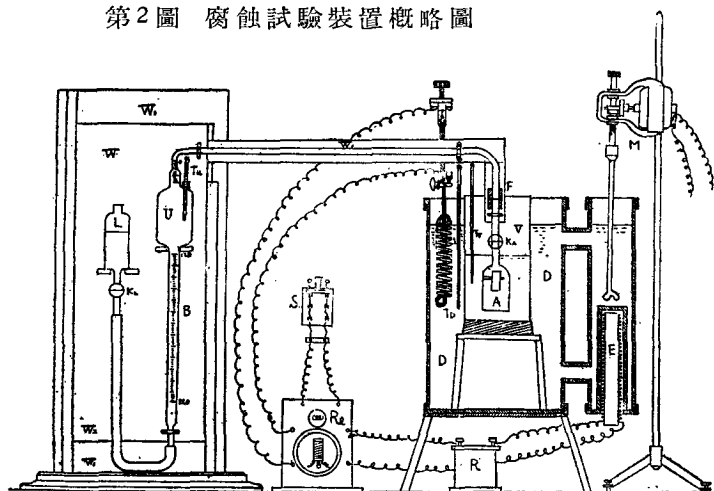
Bengonh 氏の裝置に倣ひて最初に企劃せしものは不便多く、次いて第1

第1圖 腐蝕試験裝置概略圖



圖の裝置に改裝せり。されども平滑なる試験片を腐蝕液に浸漬するときは激しく腐蝕されて瞬間的に多量の水素瓦斯を發生すと雖も是等の裝置に於ては完全に發生瓦斯を捕集し得ざるの缺陷あり。茲に於て第2圖に示すが如き實驗裝置を設計せり。本裝置に於ては瞬間的に發生する

第2圖 腐蝕試験裝置概略圖



多量の水素瓦斯の逃散を防止するために鐘型腐蝕器及び eudiometer を使用せり。而して空氣及び水素の混合瓦斯容積の時間的變化を連續的に測定することによりて遂にその目的を達成することを得たり。本實驗裝置を略述すれば下記の如し。

本裝置の主要部分は (A) なる corrosion bell 及び (B) なる瓦斯分析用 buret なり。(A) なる corrosion bell は前裝置の (A) なる corrosion vessel を改裝しその下半部を倒立して鐘型となせるものなり。前述の如くマグネシウム及びその合金は酸性腐蝕液等に挿入せらるゝやその瞬間に於て激烈に腐蝕せられて多量の水素瓦斯を放散するを以て是れが遁散の損失を防止し且つ試料を容器を破損することなく輕便に裝入して内部の硝子鉤を懸吊する目的を以て設計せられたるものなり。corrosion bell 内に於ける空氣及び水素の混合瓦斯は (B) なる瓦斯分析用

ビュレット竝に (L) なる水平繰によりて時間の経過する毎に連續的にその容積變化を測定せらる。最初の腐蝕器内に存在せし空氣及び腐蝕開始直後發生せる多量の水素瓦斯の混合瓦斯は瓦斯分析用ビュレットに裝備せる (u) なる eudiometer (容量約 100 c.c.) に貯藏せらる。

eudiometer には圖の如く (Tu) なる小水銀寒暖計を挿入して瓦斯の溫度を測定す。burret は eudiometer の上部の頸部に零點を下部の頭部には 120c.c. 下端には 220c.c. を目盛りたり。corrosion bell 及び gas analysis burret は共に (W₂) 及び (W₃) なる滑臺及び腕木に固定せられ (W₁) なる支臺上を自由に上下滑動して任意の位置に締め金によりて停止せらる。腐蝕液を盛れる (V) なる容器 (容量約 400c.c.) は (D) なる恆溫槽の水中に浸漬せられて腐蝕液を一定溫度に保持せしむ。(D) なる恆溫槽は大小 2 個の銅板製圓筒より成り兩者は上下兩部を圖の如く水平の同様の圓筒によりて連絡せらる。小圓筒の中央部には圓筒形の凹部ありてこれに (E) なる電氣爐を挿入し小圓筒中の水を加熱す。この加熱せられたる水及び冷水は (M) なる攪拌器 (小直流電動機運轉) により攪拌せられこれによりて混和平均せらるると共に循環して大圓筒内の水の各部は均等に一定溫度を常に保持するに至る。小電氣爐の加熱用電流は (R) なる抵抗器及び (Re) なる繼電器竝に (T) なる水銀恆溫器及び水銀寒暖計等によりて調節せられ恆溫槽中の水を常に定溫に保持せしむ。

次に本装置の操法概要を述べれば下の如し。

(L) なる水平繰 (水素瓦斯を飽和せる蒸溜水を盛る) によりて水を (B) なるビュレットの零點に迄持ち來したる後 (A) なる corrosion bell の (K_A) 活栓を閉じてその硝子鉤に試験片を懸吊して靜かに滑臺を滑動し corrosion bell を一定量一定溫度の腐蝕液を盛れる (V) なる vessel 中に裝入して固定す。次に (K_L) 及び (K_A) なる活栓を開きて腐蝕液を corrosion bell 中に吸引し試験片を浸漬して鐘型腐蝕器をその頸部に到るまで全部腐蝕液中に浸漬して (K_L) 活栓を閉ぢ時間の経過するに従ひて混合瓦斯を測溫しつつその容積變化を連續的に水平繰 (この際 (K_L) 活栓を開く) によりて balancing を行ひつつ測定す。

瓦 斯 容 積 の 計 算

空氣及び水素の混合瓦斯は水蒸氣を以て飽和せられたりと假定して次に示す計算式を使用せり。

$$V_{0/760} = \frac{V_t (B-v) 273}{760 (273+t)}$$

但し $V_{0/760}$ = 標準狀況に於ける瓦斯の容積 (c.c.)

$V_t = t^{\circ}\text{C}$ に於ける瓦斯の容積 (c.c.)

B = 大氣壓 (mm. Hg)

v = 水蒸氣張力 (mm. Hg)

t = 瓦斯の溫度 (攝氏)

實 驗 結 果

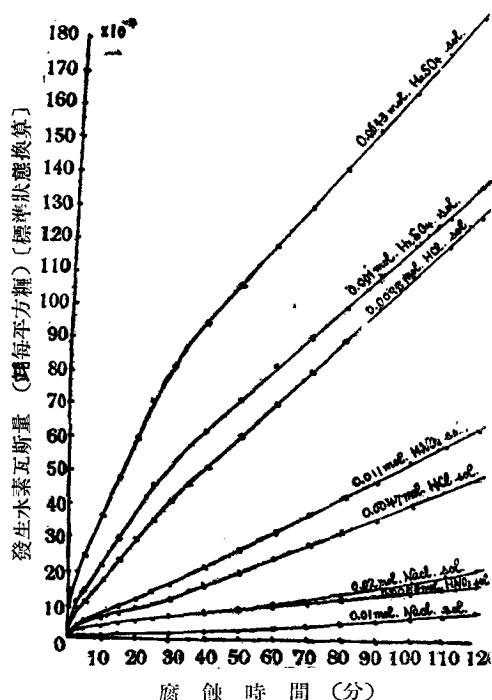
マグネシウム及びその合金の腐蝕状況を是等の腐蝕に伴ふ發生水素ワスの容積變化を連續的に測定した各種腐蝕液の種類、濃度及び溫度のマグネシウム及びその合金に及す影響を研究せり。

マグネシウム及びその合金はその新鮮にして平滑なる金屬表面の腐蝕液に曝露せらるゝ時は直ちに激しく腐蝕せられると共に多量の水素ワスを放散する事實は實驗上明かに觀取せらるる所なり。而して腐蝕液の濃度の増加及び溫度の上昇はその化學反應を促進して水素瓦斯發生を助長し腐蝕の進行顯著なり。筆者はマグネシウム及びその合金の耐蝕性を知るために特に稀薄なる腐蝕液（無機酸及び食鹽）を使用してその腐蝕状況を考究せり。

稀硫酸に於ける腐蝕

本實驗に使用せし腐蝕液は 0.0043mol 及び 0.001mol の極めて薄稀なる溶液にして腐蝕溫度は 30°C 及び 35°C となせり。第3—4圖示

第3圖 金屬マグネシウムの 30°C
の各種腐蝕液に於ける腐蝕



する如く腐蝕液の濃度及び溫度の増大するに従ひて金屬マグネシウムの硫酸による腐蝕量増大す。耐して試料の腐蝕液に浸漬せられたる當初數分間に於ては激しく腐蝕せられ従つて水素瓦斯發生また多量にして時間の經過に伴ひて腐蝕の進行は漸次衰へ水素ワスの發生また一定となるの傾向を示せり。

腐蝕せられたる試験片並びに腐蝕液を觀察すれば濃度及び溫度の低き腐蝕液に對してはマグネシウムは全面的に腐蝕せらるるも灰白色の薄膜を以て全表面蔽はれたり。腐蝕液は外觀上に於ては何等の變化を認めず。濃度及び溫度の高き腐蝕液に對してはマグネシウムは全面的に腐蝕せられ無數の小凸凹を生じて灰白色を呈し薄膜の上諸所に粉末狀の白色生成物附着せりその

量の多少は腐蝕液の濃度及び温度の高低に支配されるものの如し、腐蝕液は何等の異状を認めず。

稀鹽酸に於ける腐蝕

本實驗に使用せし腐蝕液は 0.0098mol 及び 0.0047mol の極めて稀薄なる溶液にして腐蝕液温度は 30°C 及び 35°C とせり。第3—4圖示する如く前同様腐蝕液の濃度及び温度の増大するに従ひてマグネシウムの鹽酸による腐蝕量増大す。腐蝕開始直後數分間に於ける腐蝕は激しく従つてこれに伴ふ水素瓦斯の發生また夥しく時間の経過するに従ひて腐蝕は漸次少く水素瓦斯の發生量も一定になれり

腐蝕せられたる試験片竝に腐蝕液狀況を観察すれば濃度及び温度の低き腐蝕液に対してはマグネシウムは全面的に腐蝕せられ全表面は灰白色薄膜を以て蔽はれ諸所に脈狀の黑色生成物の斑紋の散在するを認む。然れども腐蝕液は外見上何等の變化をも認むるを得ず。

濃度及び温度の高き腐蝕液に於ては全面的に腐蝕せられて灰

白色被膜を以て蔽はれ黑色脈狀の生成物各所に散在し薄膜の上には粉狀白色生成物を附着す。

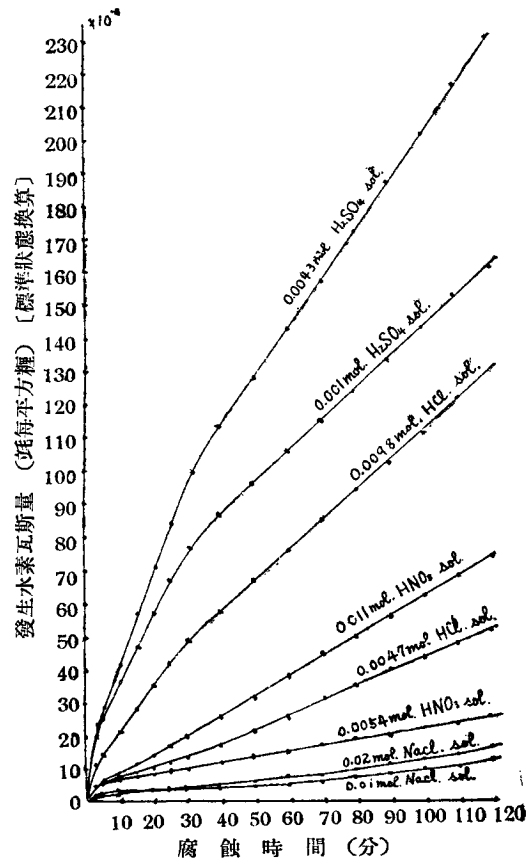
腐蝕液は何等の異状を認めず。マグネシウムは鹽酸に対しては硫酸より蝕さること少きを知り得たり。

稀硝酸に於ける腐蝕

本實驗に使用せし腐蝕液は濃度 0.011mol 及び 0.0054mol の極めて稀薄なる溶液にして腐蝕液温度は 30°C 及び 35°C とせり。マグネシウムの腐蝕狀況は第3—4圖に示す如く瓦斯發生の狀態は稀硫酸及び稀鹽酸の場合と同様なり。

腐蝕せられたる試験片竝に腐蝕液の外観上の觀察をすれば濃度及び温度の低き腐蝕液に対してはマグネシウムは全面的に腐蝕せられ全表面は灰白色薄膜を以て蔽はれたり。腐蝕液には外見上何等の變化も認めず。濃度及び温度の高き腐蝕液に対しては全面的に腐蝕せられ灰白色被

第4圖 金屬マグネシウムの 35°C に於ける各種腐蝕液に対する腐蝕



膜を以て蔽はる。薄膜上には粉狀の白色生成物各所に附着して散在せり。腐蝕液には何等の異状をも認めず、マグネシウムは硝酸により硫酸及び鹽酸に比し更らに蝕されること少きことを知りたり。

食鹽水に於ける腐蝕

本實驗に於て使用せし腐蝕液は濃度 0.02mol 及び 0.01mol の極めて稀薄なる食鹽水にして腐蝕液溫度は 30°C 及び 35°C となせり。海水中の食鹽の濃度は約 2.5% 内外なるものなれどもこの程度の濃度の食鹽水に於てはその腐蝕作用極めて緩漫にして本實驗裝置の性質上かかる濃厚なる食鹽水は不適當なり。筆者は各種濃度の食鹽水に就いて豫備實驗を行ひ上記の如き濃度の食鹽水の最適なるを豫知したるを以てこれを採用せり。マグネシウムは食鹽水の濃度大なるとき及び溫度の高きとき腐蝕の減少するの傾向を示せり。腐蝕開始直後數分間に於ける腐蝕は無機酸による場合の如く急激ならず。従ひてこれに伴ふ水素瓦斯の發生もまた緩漫なれども時間の経過するに従ひて腐蝕は漸進的に激しくなり水素瓦斯の發生量また漸次的増大するの傾向を指示せり。

腐蝕せられたる試験片竝に腐蝕液の狀況を觀察すれば濃度及び溫度の低き腐蝕液に對してはマグネシウムは全面的に腐蝕せらる。全表面灰白色の緻密なる被膜を以て蔽はれ諸所に僅少の粉狀白色成生物附着す。腐蝕液は何等の變化をも示さず。濃度及び溫度の高き腐蝕液に對しては全面的に腐蝕せらるるも全表面灰白色の緻密なる前者より稍厚き被膜を以て蔽はれ各所に粉狀の白色成生物附着せり。腐蝕液は何等異状を認めず。マグネシウムは無機酸よりも食鹽水に對しては腐蝕せられ難し。

以上は金屬マグネシウムの無機酸及び食鹽水（各種の濃度及び溫度に於ける）に對する腐蝕狀況を研究せるものなり。これによればマグネシウムは無機酸に於ては硝酸に對しては強く硫酸に對して弱し。食鹽水に對しては無機酸よりも蝕され難し。

マグネシウム合金の腐蝕

工業用マグネシウム合金として使用せらるるものに於て一般に合金せしむる金屬は Mn,

種	類	濃 度	溫 度
稀	硫 酸	0.001 mol	30°C 及 35°C
稀	鹽 酸	0.0047 mol	30°C 及 35°C
稀	硝 酸	0.0054 mol	30°C 及 35°C
食	鹽 水	0.01 mol	30°C 及 35°C

Zn, Al 及び Cu 等とす。筆者は是等の各金屬のマグネシウムに合金せらるることによりて合金としての耐蝕性に如何なる影響を及すものなるかをその二元合金に就きて研究せり。本實驗に於て使用せし腐蝕液は次の如き濃度及び種類を使用せり。

而してマグネシウムに合金せしめたる各種金屬の添加量は實用範圍となし第1表に示せり。

第1表 マグネシウム合金の化學分析成分

試料 番 號	化 學 成 分						
	Al	Mn	Cu	Zn	Fe	Si	Cl
A. 1.	2.65	—	—	—	0.051	0.025	0.005
A. 2.	5.53	—	—	—	0.049	0.023	0.006
A. 3.	9.34	—	—	—	0.047	0.020	0.004
M. 1.	—	0.33	—	—	0.021	0.027	0.006
M. 2.	—	0.79	—	—	0.023	0.024	0.004
M. 3.	—	1.18	—	—	0.026	0.025	0.004
C. 1.	—	—	0.55	—	0.031	0.028	0.007
C. 2.	—	—	1.06	—	0.034	0.025	0.008
C. 3.	—	—	1.30	—	0.032	0.026	0.009
Z. 1.	—	—	—	1.18	0.048	0.026	0.005
Z. 2.	—	—	—	1.99	0.045	0.021	0.006
Z. 3.	—	—	—	4.05	0.049	0.028	0.008

マグネシウム合金の稀硫酸 (0.001 mol) に於ける腐蝕

マグネシウムにマンガン及び亜鉛を少量含有せるものは腐蝕さるること比較的少くアルミニウム及び銅を添加するときはその量の多少に拘らず著しくその腐蝕増大することは、第5—6圖にて明瞭に知悉せらるる所なり。而して稀硫酸に對して耐蝕性を有するものはマグネシウム—マンガン合金にして次いでマグネシウム—亜鉛合金なり。アルミニウム及び銅は前述の如く腐蝕を増大す。而して添加金屬の添加量の増加はマグネシウム合金の腐蝕を増進せしむ、

腐蝕液の温度の上昇は化學反應を促進せしむるものなるを以て高温度の腐蝕液に對しては合金の耐蝕性は著しく低下することは第5圖と第6圖を比較すれば明なり、

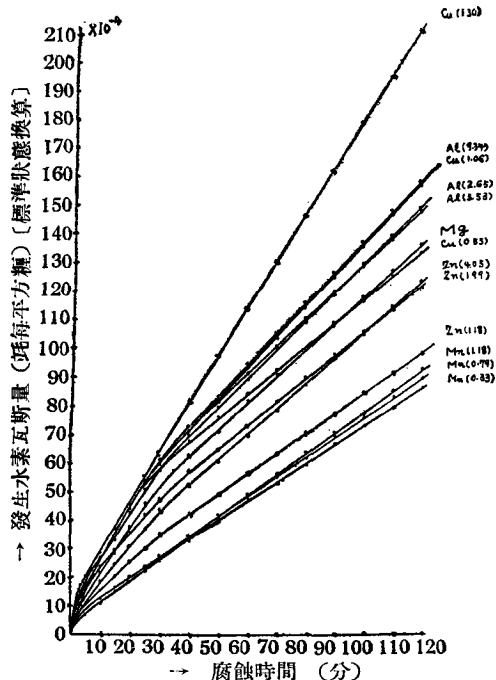
30°C の腐蝕液に於てマグネシウム—マンガン合金にありては試験片は全面に腐蝕せらるるも鈍光澤あり。腐蝕面には大なる細長き結晶粒を現はせる明瞭なる肉眼組織を示せり。また粉末狀の白色成生物の極めて僅少量を數箇所附着せるを認めたり。マグネシウム—亜鉛合金にありては全面的に腐蝕せられ灰白色の被膜を以て全面蔽はれ諸所に粉狀の白色成生物附着す。

亜鉛含有量の少きものは幾分鈍光澤を有すれども多きを加ふるに従ひて光澤を失ひ腐蝕面上には小凸凹部を生じて全面に分布するに到れり。

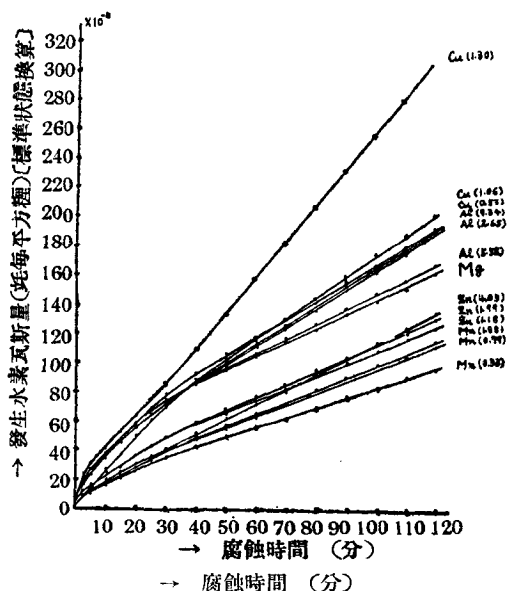
マグネシウム—アルミニウム合金にありては同様全面的に腐蝕せられて灰白色被膜を以て全表面蔽はれる。而してその上には粉末状の白色成生物附着しアルミニウム含有量の多きを加ふるに従ひてその量を増加した小凸凹部の分布も漸次全面的となれり。

マグネシウム—銅合金にありて腐蝕は全面的に行はれ灰白色の薄膜を以て全表面を蔽はれたりまた小凸凹部及び粉末状白色成生物も亦銅含有量の多きを加ふるに従ひて漸次その量を増加せり。

第5圖 マグネシウム合金の 30°C の稀硫酸 (0.001mol) に於ける腐蝕



第6圖 マグネシウム合金の 35°C の稀硫酸 (0.001mol) に於ける腐蝕



以上の各種のマグネシウム合金に使用せる腐蝕液の外観上の変化は何等認むることを得ず。

35°C の腐蝕液に於ては マグネシウム—マンガン合金は全面的に腐蝕され大なる結晶粒を現はせる肉眼組織を現はし鈍金属光澤を呈せるも各所に粉末状白色生成物附着せり。

マグネシウム—亜鉛合金に於ては試験片は全面的に腐蝕せらるるも全表面は灰黒色の緻密なる被膜を以て蔽はれ各所に粉末状の白色生成物附着し金属面上に發生せる小凸凹部と共に亜鉛含有量の増加に伴ひてその量を増大せり。

マグネシウム—アルミニウム合金に於ては試験片は全面的に腐蝕せられその全表面は灰白色

被膜を以て蔽はると雖も凸凹甚し、その部分は粉狀の白色生成物を以て充填せらる。被膜及び白色粉狀生成物はアルミニウム含有量の増加に従ひて厚く或は多きを加ふ。

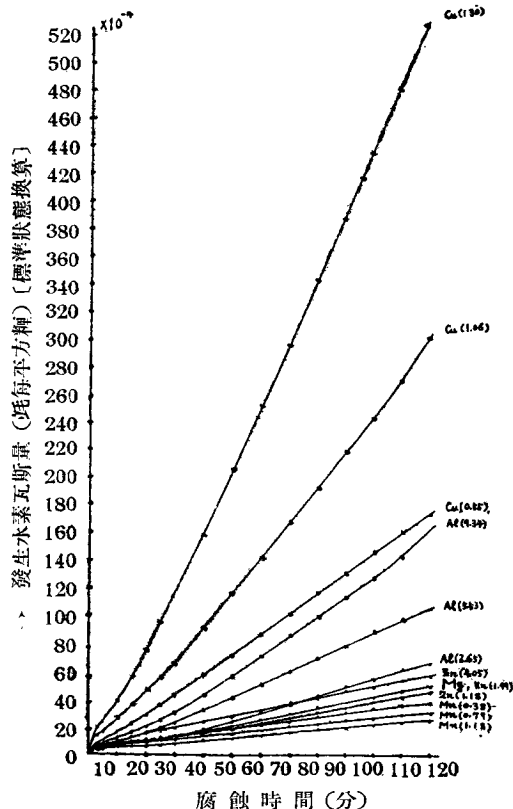
マグネシウム—銅合金に於ては試験片は全面的腐蝕せられ灰白色の被膜を以て全表面を蔽はれたり、更にこの被膜上には粉狀白色生成物薄層となりて之れを蔽へり、且つ各所に黑色生成物の斑點の散在するを認め銅含有量の増加に伴ひてこの黑色生成物の斑點及び白色生成物の層は多く且つ厚きを加ふるに至れり。

マグネシウム合金の稀鹽酸 (0.0047mol) に於ける腐蝕

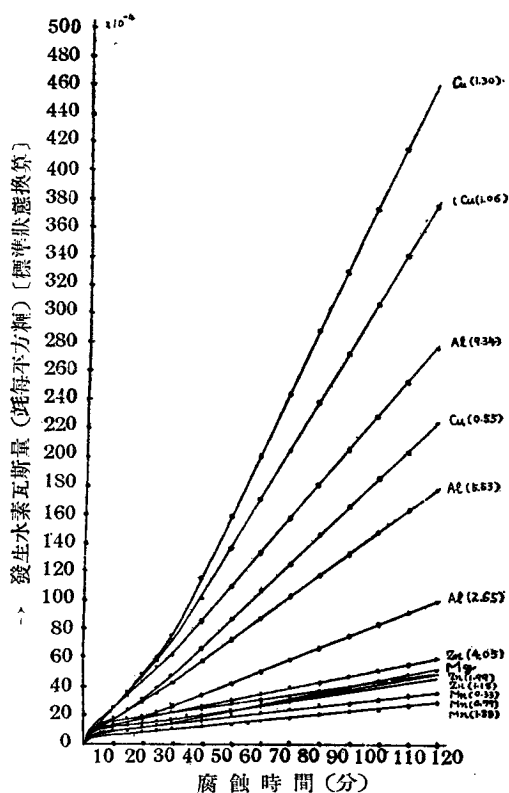
實驗結果は第7—8圖に示す如く金屬マグネシウムにマンガン及び亜鉛を少量添加すれば合金としての耐蝕性を改善するの傾向あることは本實驗に於ても明瞭に認め得たり、然れどもアルミニウム及び銅を添加するときはその量の多少に拘らず著しく低下し腐蝕増大して極めて不良なる結果を與ふことは同様なり。

而して添加金屬の添加量の影響はマグネシウム—マンガン合金にありてはその増加は却へつ

第7圖 マグネシウム合金の 30°C の稀硫酸 (0.0047mol) に於ける腐蝕



第8圖 マグネシウム合金の 35°C の稀鹽酸 (0.0047mol) に於ける腐蝕



てマグネシウム合金の腐蝕を軽減すれども他の合金に於てはその増進を招来せり。

腐蝕液の温度はアルミニウム及び銅を含む合金に於て之を認めたるがマンガン及び亜鉛を含む合金に於ては其の影響比較的に少きを知りたり。

次に腐蝕せられたる各種合金の試験片の表面状況を見たるに低温度 (30°C) の腐蝕液に對してはマグネシウム—マンガン合金は灰白色の被膜を以て蔽はれ概して鈍金屬光澤を保持せり。被膜はマンガン含有量の増加に伴ひてその面積漸次増大す、マグネシウム—亜鉛合金にありては全面的に腐蝕せられ灰白色の被膜を以て全表面蔽はれ各所には僅少量の粉末状の白色成生物附着せり。亜鉛含有量の増加に伴ひて被膜は厚くまた黑色成生物の斑點の増加を認めたり。

マグネシウム—アルミニウム合金は全面的に腐蝕せられて灰白色の被膜を以て全面蔽はる。而して粉末状の白色生成物の斑點散在するを認めたり。アルミニウム含有量の増加に伴ひてこれ等の白色及び黑色生成物は多數となり黑色生成物はその面積を擴大せり。

又マグネシウム—銅合金は全面的に激しく腐蝕せられて黑色を呈し凸凹部多く生じて粉状白色生成物之れを充填すると共に全表面を薄層となりて蔽へり。銅含有量の増加に従ひてこれ等

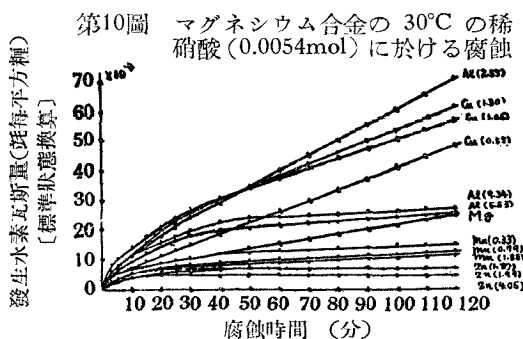
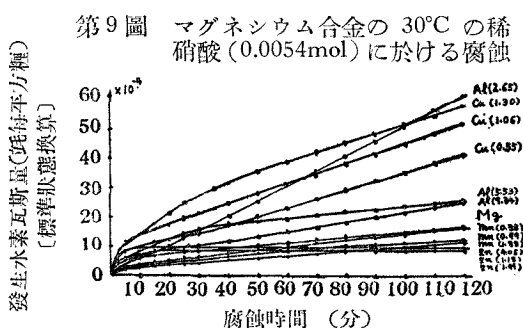
の黑白兩生成物の量は愈々多きを加へて遂に剝落して腐蝕器の底部に沈澱し或は腐蝕液を白濁せしめたり。

以上の各種のマグネシウム合金に使用せる腐蝕液の外観上の變化は何等異狀を認めずと雖も獨りマグネシウム—銅合金用の腐蝕液のみは銅含有量の多き合金のもののみ白濁せり。

(35°C) の腐蝕液に於ても同様の現象を現したり。

マグネシウム合金の稀硝酸 (0.0054mol) に於ける腐蝕

本實驗結果は第 9—10 圖に示し前實驗と



異りて實にマグネシウム—亜鉛合金が耐蝕性を示し、次にマグネシウム—マンガン合金が勝り、アルミニウム及び銅等は前述の如く腐蝕を増進する結果を與ふ。而して添加金屬の添加量の影響はその増加は合金の耐蝕性を改善して腐蝕を減少せしむるものなれどもマグネシウム—銅合

金に於ては却へつてその増進を誘致するを以て可及的少量なることを要すを見る。

腐蝕液の温度は前實驗に於ける如き著しき腐蝕の増進は認められざりき。

(30°C) の腐蝕液に於てはマグネシウム—マンガン合金は全面的に腐蝕せられて大なる結晶粒の現はれたる肉眼組織を示せども薄膜を以て蔽はれ灰白色を呈せり。マンガン含有量の増加に伴ひて薄膜は厚くなれり。

マグネシウム—亜鉛合金は美麗なる灰紫色の緻密なる保護被膜を以て全表面を蔽はれこの保護被膜完全に全面を蔽護して緊密となれば腐蝕は完全に防止せられて水素瓦斯の發生は眞に少し。亜鉛の含有量の増加に伴ひて保護被膜の生成は短時間にして厚く生成するものの如し。本實驗より亜鉛含有量の多きものは 15 分間にして此の被膜を完全に形成せり。

マグネシウム—アルミニウム合金は全面的に腐蝕せられて灰白色の被膜を以て全表面を蔽はれ粉末狀白色生成物各所に附着しアルミニウム含有量の増加に伴ひてその量を増加せり。アルミニウム含有量の最も少き合金は激しく腐蝕せられて全面に小凸凹部を生ぜり。マグネシウム—銅合金は全面的に腐蝕せられて灰白色の薄膜全表面を蔽へり。而して粉狀白色生成物は各所に附着しその量は銅含有量の増加に伴ひて多きを加へたり。

高温度 (35°C) の腐蝕液に於ても同様の結果を與へり。全表面は淡灰紫色の薄膜を以て蔽はれたり。而してこの被膜はマンガン含有量の増加に伴ひて厚化の傾向あり。

マグネシウム—亜鉛合金に於ては試験片は短時間にして厚くして緻密なる且つ美麗なる灰紫色の保護被膜全表面に形成せられたり。被膜全表面を蔽護するや腐蝕は完全に防止せられて水素瓦斯の發生は全く停止す。亜鉛の含有量の増加に伴ひて保護被膜は厚化するものの如し。

マグネシウム合金の稀食鹽水 (0.01mol) に於ける腐蝕

上記の如く各種無機酸の稀薄溶液に於てマンガン及び亜鉛を含むマグネシウム合金は他のマグネシウム合金に比して耐蝕性を有することを認めたりしが本實驗に於ても 第11—12圖 に示す如く此の2金屬を金屬マグネシウムに添加すれば合金としての耐蝕性を幾分改善し得ることを知るを得たり。殊に銅を添加するときはその量の多少に拘らず著しく耐蝕性を害し腐蝕増進せり。而して添加金屬の増加はマグネシウム合金の腐蝕を増進し食鹽水に於ける腐蝕は緩漫にして徐々に進行するものの如く時間の経過するに従ひて腐蝕は増進するの傾向を明示せり。

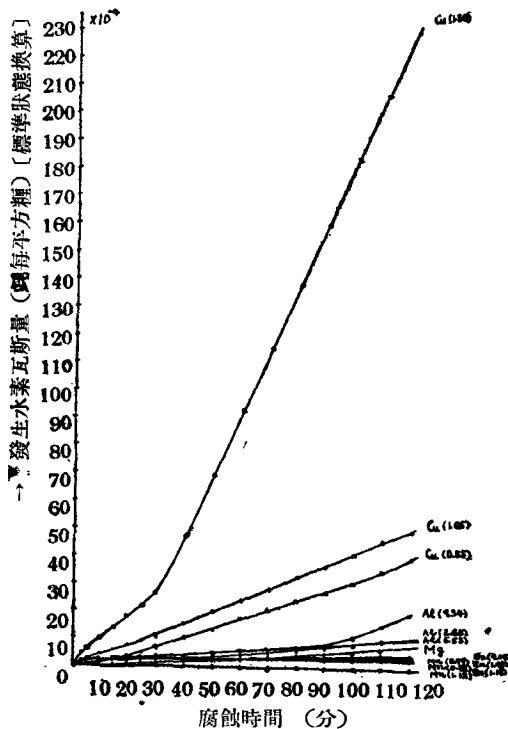
30°C の腐蝕液に於てはマグネシウム—マンガン合金は全表面淡帶黃褐色の被膜を以て蔽はる。マグネシウム—亜鉛合金は美麗にして緻密なる帶黃褐色の保護被膜を以て全表面を蔽はれたり。而してこの保護被膜完全に全面を蔽護して緊密となれば腐蝕は完全に防止せられて水素瓦斯の發生は殆ど認むることを得ず。亜鉛の含有量の増加に従ひて保護被膜の生成は短時間に

行はれ厚くなるものの如し此被膜は亜鉛含有量の多きものに於ては 10分 間にして完全に形成せり。

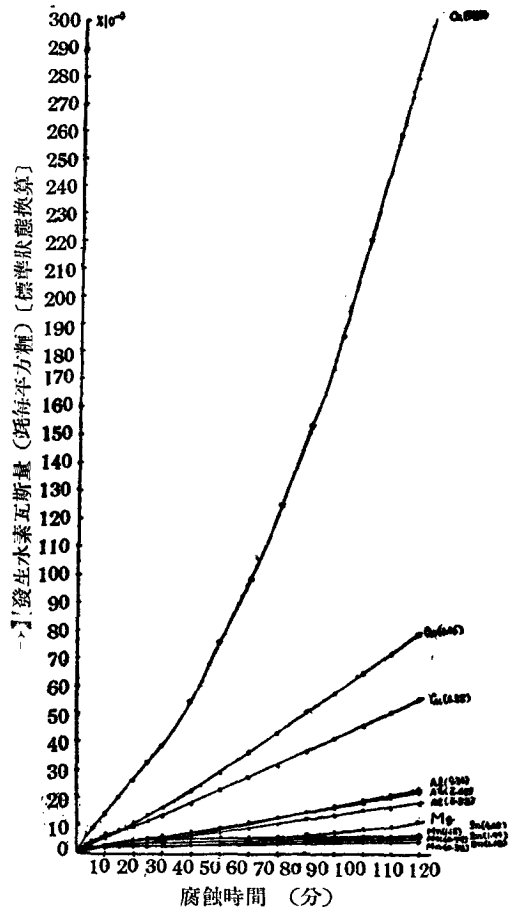
マグネシウム—アルミニウム合金は全面的に腐蝕せられ黑色生成物の斑點を各所に形成し粉狀白色生成物を生じて諸所に附着せり。アルミニウム含有量の増加に伴ひてこの兩生成物の量を増加せり。腐蝕は時間の経過するに従ひて増大するの傾向あり従つて水素瓦斯の發生も漸次盛とならんの趨勢を示せり。

マグネシウム—銅合金は全面的に腐蝕せられ黑色生成物は全表面を蔽ひ更らに白色生成物の薄層之れを被覆せり。而して銅含有量の増加に伴ひてこの兩生成物の量は漸次増加し遂に剝落して腐蝕器の底部に沈澱堆積し腐蝕液は爲めに白濁するに到れり。時間の経過するに伴ひて腐蝕は増進するの傾向を明示せり。

第11圖 マグネシウム合金の 30°C の食鹽水(0.01mol)に於ける腐蝕



第12圖 マグネシウム合金の 35°C の食鹽水(0.01mol)に於ける腐蝕



以上の各種のマグネシウム合金に使用せる腐蝕液の外観上の變化は何等認むること能はざれどもマグネシウム—銅合金用腐蝕液中には銅含有量の多きものに於ては白濁するものを認めたり。

高温度 35°C の腐蝕液に於ても同様なり。

結 論

(1) マグネシウム合金として耐蝕性を與ふるに有効と考へらるるはマンガン及び亜鉛にして其添加量は亜鉛は可及的少量なるを可としマンガンは其固溶限度に於てその量の可及的多量なるを可とす。

(2) マグネシウム—亜鉛合金は酸化性溶液中に於ては緻密なる保護被膜を生成す。亜鉛含有量の多き程速かに形成せらる。

(3) マグネシウム合金の耐蝕性を低下するはアルミニウム及び銅なりとす。然れども現今優秀なる機械的性質を發揮して斯界に實用せらるるマグネシウム合金はマグネシウム及びアルミニウムを主體とせる多元系合金なればこれが防蝕的性能を具備せしめんがためにはこの合金の特性を損失せざる範圍に於て上記のマンガン或ひは亜鉛等を適量配合して其の耐蝕性を改善すると共にこれに保護被膜處理法を施行せばその耐蝕性の向上を期待し得るものなりと信ず。

(4) マグネシウム—亜鉛合金の保護被膜は酸化劑によりて容易に形成し得るのみならず、稀薄なる食鹽水によりても同様保護被膜を生成し得ることを發見せり。この被膜の色調は酸化劑によりて形成せられたるときは灰紫色を呈すれども食鹽水によるものは黄褐色を呈せり。